PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-086642

(43) Date of publication of application: 27.03.1990

(51)Int.Cl.

CO8L 31/00

C04B 26/18 C08K 3/20

(21)Application number: 63-237989

(71)Applicant: MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing:

22.09.1988

(72)Inventor: GANAI KAKUTARO

KAWAMURA YOSHIAKI

(54) COMPOSITION FOR ARTIFICIAL STONE AND ARTIFICIAL STONE MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which can give an artificial stone molding decreased in polymerization shrinkage and improved in chemical resistance and impact resistance by mixing a specified bisallyl compound with an inorganic filler.

CONSTITUTION: The title composition is obtained by mixing 10-80wt.% bisallyl compound containing a di- or tri-hydric alcohol/carbonate oligomer as a repeating unit, which is desirably a compound of the formula (wherein R is a residue of a dihydric alcohol (ii); and n or the average of n is 2-10), obtained from a diallyl carbonate

- (i) and component (ii) in a component (i) to component
- (ii) molar ratio ≥4:1, with 20-90wt.% inorganic filler selected from among silica, glass, Al(OH)3, Mg(OH)2

and mica and, optionally, a polymeric dispersant and a polymerization initiator. An artificial stone molding is obtained by pouring this composition into a mold and curing it by polymerization.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

@ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-86642

®Int. Cl. 3

識別記号

庁内整理番号

四公開 平成2年(1990)3月27日

C 08 L 31/00 C 04 B 26/18 C 08 K 3/20 LHQ KAD 8830-4 J 8218-4 G 6770-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全9頁)

9発明の名称 人造石用組成物および人造石成型品

②特 願 昭63-237989

20出 願 昭63(1988) 9月22日

70発明者 賀内

覚 太 郎

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社

内

@発明者 河村

鑫 昭

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社

内

勿出 願 人 三井石油化学工業株式

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

会社

四代 理 人 弁理士 渡辺 望稔

外1名

明 細 音

1. 発明の名称

人造石用組成物および人造石成型品

2 .. 特許請求の範囲

(1) 2 値ないし3 値のアルコールのカーボネートのオリゴマーを繰退し単位として含むピスアリル型化合物 10~80重量%と、無機充現材 20~90重量%とを含有することを特徴とする人造石用組成物。

(2)前記無機充填材が、シリカ、ガラス、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムおよびマイカよりなる群から選ばれる少なくとも1つである請求項1に記載の人造石用組成物。

(3)前記2個のアルコールのカーボネートのオリゴマーが下記一般式で示されるものである 請求項1または2に記載の人造石用組成物。 一般式

(ここで上配式中、 R は 2 値 アルコールの残基であり、 n の値 または n の平均値は 2 ないし1 0 である。)

(4) 2 値ないし 3 値のアルコールのカーボネートのオリゴマーを繰返し単位として含むピスアリル型化合物 1 0~8 0 重量%と、無機充填材 2 0~9 0 重量%とを含有する組成物の重合成形体からなることを特徴とする人造石成型品。

(5) 前記無機充填材が、シリカ、ガラス、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムおよびマイカよりなる群から選ばれる少なくとも1つである請求項4に記載の人造石成型品。

(6) 前記2値のアルコールのカーボネートのオリゴマーが下記一般式で示されるものである 請求項4または5に記載の人造石成型品。

一般式

CH . - CH - CH 2 - O - C - O - R - O - C - O - CH 2 - CH - CH 2

(ここで上記式中、 R は 2 値 アルコールの残基であり、 n の値 または n の平均値は 2 ないし1 0 である。)

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、人造石用組成物および樹脂製の人造石成型品に関し、特に耐薬品性が良好で、重合収縮が小さく、衝撃強度が強い人造石成型品およびこれを得ることのできる組成物に関する。

く従来技術とその問題点>

従来、天然石材の破片、粉末破石、各種鉱サイ類、砂、タルク、クレー等の骨材や充填材

く課題を解決するための手段>

すなわち、本発明は、2個ないし3個のアルコールのカーボネートのオリゴマーを繰返し単位として含むビスアリル型化合物10~80重量%とを含有する人造石用組成物およびその重合成形体からなることを特徴とする人造石成型品を提供する。

ここで、前記無機充塡材が、シリカ、ガラス、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム およびマイカよりなる群から選ばれる少なくと も 1 つが好ましい。

また、前記 2 値のアルコールのカーボネートのオリゴマーが下記一般式で示されるものが良い。

一般式

CH2-CH-CH2-0-C-0 R-0-C-0 CH2-CH-CH2

(ここで上記式中、Rは2個アルコールの残基

を、熱硬化型不飽和ポリエステル樹脂や熱硬化型不飽和アクリル樹脂等に混合し、所定の形状に低合硬化した人造石成型品がある。

また、特別的 6 1 - 1 1 1 9 5 3 号公報には、ポリオールポリアリルカーボネートとシリカまたはアルミナ水和物徴粉末からなる人造石成型品は耐薬品性に優れるものの重合収縮が大きい、衝撃強度が小さいという問題点がある。

<発明が解決しようとする課題>

本発明の目的は、従来技術における問題点を解決し、耐薬品性が良好で、重合収縮が小さく、衝撃強度が強い人造石成型品およびこれを得ることのできる組成物を提供しようとする。

であり、 n の値または n の平均値は 2 ないし 1 0 である。)

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の人造石成型品に用いる組成物の必須成分である樹脂形成成分は、 2 価ないし 3 価のアルコールのカーボネートのオリゴマーを繰返し単位として含むビスアリル型化合物である。

これらのビスアリル化合物の中で好ましくは、 2 価のアルコールのカーボネートのオリゴマーが下記一般式 [1] で示されるものが好適に用いられる。

... ... [1]

(ここで上記式中、 R は 2 値 アルコールの残基であり、 n の値または n の平均値は 2 ないし1 0 である。)

好ましくは、ジアリルカーボネートと 2 価ア ルコールとのモル比 4 : 1 以下、より好ましく は、モル比 2 : 1 における反応生成物であるのが良い。

2 値アルコールは、好ましくは、エチ・レングリコール、1 . 3 ープロパンジオール、1 . 6 ー ヘキサンショオール、1 . 6 ー ヘキサンショオール、1 . 6 ー ヘキサンシングリコール、ジエチレングリコール、ガリコール、ガリコール、ガリコール、ガリコール、ジオールがリコール、ショオールがリコール、ショオール、リティー・リール、1 . 4 ー ビーファットキションは、1 . 4 ー ビーフロキシエトキシリフェールの1 種または2種以上を用いる。

本発明の人造石成型品の重合前の組成物の成分であるピスアリル型化合物は、好ましくは、下記に示す成分(a)′、(b)および(c)を含有する液状組成物であるのが良く、特開昭59-140214号公報の記載を引用して、

ルまたは 3 値アルコールの ピスまたはトリ (アリルカーボネート) 単量体または混合物 (該単量体または混合物中に任意に含有される 2 値または 3 値アルコールのピス (アリルカーボネート) オリゴマーまたはポリ (アリルカーボネート) は 3 0 重量%以下である)、

一般式

(式中、R"はジカルボン酸またはトリカルボン酸の残基であり、n"は2または3であるとで表わされる脂肪族または芳香族ジカルボシ酸または片リカルボン酸のアリルエステル、シアメル酸トリアリル、イソシアメル酸トリアリルの中から選ばれる化合物0ないし90重量%、はピニル系単量体0ないし30重量%からなり、けにある。

本明細書中に包含する。

成分 (a) 'は、一般式、

(式中、Rは2個アルコールの残基であり、 nの値または n の平均値は 1 ないし 1 0 (好ましくは 2 ~ 1 0) である)で表わされる贈出ない。 カラールのである)で表わされる贈出ない。 おりょう である 2 個アルコールのははオリゴマー中に任意に含有される 2 個アルコーリンマー中に任意に含する 2 個アルカーボネート)単量体は 5 の と 以下である) 1 0 ないし 9 0 重量%、成分(b)は、一般式

(式中、R、は2値または3値アルコールの残 基であり、n、は2または3である)で表わされる脂肪族、脂環式または芳香族2値アルコー

成分a′は、ジアリルカーポネートと二価 アルコールとのモル比4:1以下、好ましくは 2:1における反応の生成物であるのが好まし く、 2 佰アルコールがエチレングリコール、 1.3-プロパンジオール、1.4-ブタンジ . オール、1、6-ヘキサンジオール、ジエチレ ングリコール、ポリエチレングリコール、ジブ ロビレングリコール、プロピレングリコール、 ネオペンチルグリコール、トリメチルペンタン シォール、シクロヘキサンジメタノール、ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロデカン、2, アーノルポルナンジオール、α, α′ーキシレ ンジオール、1,4-ピス(ヒドロキシエトキ シベンゼン)、および2、2-ピス(4~(ヒ ドロキシエトキシ)フエニル)プロパンの中か ら選ばれるのが好ましい。

成分 (b) は、ジアリルカーボネートと 2 値または 3 値アルコールとのモル比 6 : 1 以上、好ましくは 1 2 : 1 における反応の生成物であるのが好ましく、 2 値または 3 値アルコールが

エチレングリコール、1.3-ブロバンジオール、1.4-ブタンジオール、1.6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジブロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、シブロール、シブロール、シブロール、シブロール、シブロール、シブロール、シブロール、シブロール、ロークリンジオール、ロードローキシストリンクローバン、1・4~ビス(ヒドローキシストロートリンクロール、(ヒドローキシストロールンジストリンカール、ファスル酸トリ(ヒドローキシエチル)の1種または2種以上が好ましい。

また、成分 (b) は、フタル酸ジアリル、コハク酸ジアリル、アジビン酸ジアリル、ジアリルクリコレート、ジアリルグリコレート、ジアリルナフタレンジカルボキシレートおよびトリアリルメリテートであるのが良い。

成分(c)は、酢酸ビニル、安息香酸ビニ

難くそのため人造石成型品とすると強度が大き い。

本発明の人造石成型品用組成物は、上述の樹脂形成成分と、下記の無機充填材とを含有する。

無機充塡材は、特に限定されるものではないが、シリカ、ガラス、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、マイカ、タルク、酸化チタン、三酸化アンチモン、炭酸カルシウム等またはこれらの2種以上の混合物が好適に用いられる。

シリカ、水酸化アルミニウムを用いる場合は、粒径 1 ~ 3 0 μm、好ましくは 5 ~ 2 0 μmとするのが良い。 また、ガラスフレークも好適に用いられる。

本発明の人造石用組成物は、ピスアリル型化合物 1 0~8 0 重量%に対し、無機充塡材 2 0~9 0 重量%合有する。 好ましくは、ピスアリル型化合物 2 0~4 0 重量%に対し、無機充壌材 8 0~6 0 重量%とする。 この範囲であ

ル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸フェニル、アクリル酸メチル、マレイン酸メチル、無木マレイン酸、および塩化ビニリデンの 1 種または 2 種以上が好ましい。

本発明の人造石用組成物又は人造石成型品に用いる特定のピスアリル型化合物は、ジェチャックリコールピスアリルカーボネートモリー(重合収縮率14%)に比べて、重合収縮でいたのでは、重合発熱量が小さいたので、発熱による温度分布差が生じ難く、無機なり、発熱による温度分布差が生じ対象に内部歪が生

ると、人工石としての重厚感、機械強度、耐熱 特性が良いからである。

また、本発明の人造石用組成物にはポリマー系分散剤を加えてもよい。

このような条件を満足するポリマー系分散剤 としては、不飽和カルボン酸エステルの重合体 または共重合体が挙げられ、具体的にはポリメ タクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル の低合体、それらの共重合体が例示される。 これらは粉末、粒径1mm程度のビーズ、さら にペレットなどの形状のものを使用することが でき、市販品として容易に入手し得る。

また、上述の本発明の人造石成型品に用いる 組成物には、重合開始剤(B)を予め含有させ てもよい。

重合開始剤 (B)としては、光重合開始剤、 熱重合開始剤、光・熱併用重合開始剤または これらの組合せ等が好適に用いられる。

光重合開始剤には、光重合開始剤の他、電子 線、放射線重合開始削等がある。

光重合開始剤としては、例えば2-ヒドロキ シー2-メチル-1-フェニル-プロバン-1-オンが挙げられる。

熱重合開始剤としては、ジイソプロピルバー オキシジカーポネート、ジセカンダリブチル **パーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシル** パーオキシジカーポネート、過安息香酸ター シャリープチル等のパーオキシジカーボネート

1 0 wt%、好ましくは1~6 wt%とする。

本発明の人造石用組成物には、上述の必須成 分以外に、顔料、難燃剤、紫外線吸収剤等を本 発明の効果を損なわない量含有していてもよ W.

人造石用組成物を用いた人造石成型品の製造 をするには人造石用組成物を重合硬化させれば よく、その方法は、公知のいずれの方法でも適 用することができる。

1 例を挙げれば、ピスアリル型化合物と無機 充填材および必要に応じその他の添加剤を減圧 下または不括性雰囲気下で混合し、さらに前述 の重合開始剤(B)を混合して、成形型に注入 し、加熱した後、脱型し、さらに加熱して重合 を完了させる。

なお、シリカ、ガラス等の酸性の無機充填材 は、無処理物でもよいが予めビニルシラン、ア クリロキシシラン等のカップリング材で表面処 理してから混合するのが好ましい。

類、ベンゾイルバーオキシド、アセチルバーオ キシド、ヒープチルヒドロベルオキシド、クメ ンヒドロペルオキシド、ジーヒーブチルペルオ キシド、ペルオキシ安息香酸-t-ブチル、 過酸化ラウロイル、ジイソプロピルベルオキシ ジカーポネート、メチルエチルケトンベルオキ シド、シアシルバーオキシド類等の有機過酸化 物、無機過酸化物およびアゾビスイソブチロニ トリル、アゾビスメチルイソバレロニトリル等 のラジカル開始剤が挙げられる。

光・熱併用重合開始剤としては、例えば下記 式、

$$(t-Bu) - 00-C \\ (t-Bu) - 00-C \\ 0 \\ 0 \\ 0$$

の化合物が挙げられる。

重合開始剤(B)の使用量は、本発明で使用 するピスアリル型化合物に対して、0.1~

として洗面化粧台、浴槽、台所カウンター等の サニタリーウエアー、建築用の内装材、外装材 等の用途に使用される。

<実施例>

以下に実施例により本発明を具体的に説明す 本発明は、これらに限定されるものでは

なお、実施例で用いた組成物Aおよび組成物 Bは下記のものである。

組成物A

シアリルカーポネートとジエチレングリコー ルを、モル比2:1でナトリウムエトキサイド の存在下に特開昭 5 6 - 1 3 3 2 4 6 号に記載 された条件で反応させ調製したもの(30 wt% は、ジエチレングリコールピスアリルカーボ ネート、 7 0 mt % はオリゴカーボネート、

 $n = 3 \sim 10)$ ジアリルカーボネートとイソシアヌル酸トリ 本発明の人造石成型品は、例えば人工大理石 ス(ヒドロキシエチル)とをモル比12:1で

 反応させることにより調製したイソシアヌル酸トリス(ヒドロキシエチル)のトリス(アリルカーボネート)

 ・カーボネート)
 … … 1 2 . 4 重量%

 ジエチレングリコールビスアリルカーボネート
 … … 2 7 . 5 重量%

 酢酸ビニル
 … … 5 重量%

組成物B

ジアリルカーボネートとジエチレングリコールを、モル比 2:1で、ナトリウムエトキサイドの存在下に特開昭 5 6 - 1 3 3 2 4 6 号に記載された条件で反応させ調製したもの(3 0 wt % は、ジエチレングリコール、ビスアリルカーボネート、70 wt % はオリゴカーボネート、70 wt % はオリゴカーボネートとイソシアヌル酸トリス(ヒドロキシエチル)とをモル比1 2:1で反応させることにより調製したイソシアリルルシーで反応させることにより調製したイソシアリルカーボネートと・1 3 重量%カーボネート) ……13 重量%

ゼン、キシレン、シクロヘキサン、又はトリクロルエチレンに 6 0 日間浸渍したが、異常はみられなかった。

また、火のついたタバコを本成形品上に放置 したが凹み、変形はなかった。

(実施例2,3,5,6)

シリカにかえて、それぞれ表1に示す無機充 場材(無機充填材の詳細なデータは表2参照) を用いた以外は実施例1と同様にして成形品を 製造した。 得られた成形品の試験を行い結果 を表1に示した。

(実施例4)

実施例1において、シリカを表2に示すガラスフレークにかえ、また租成物 A のかわりに租成物 B を用いた以外は実施例 1 と同様にして成形品を製造し、同様の試験を行い結果を表 1 に示した。

また、耐薬品性を調べるために実施例 2 ~ 6 で得られた成形品を 1 0 % 硫酸、 1 0 % 酢酸、 1 0 % 硝酸、 1 0 % 塩酸、メタノール、イソブ ジェチレングリコールビスアリルカーボネー --- ·-- 2 9 重量 %

(夹施例1)

前記組成物 A に対し 2 . 5 重量 % のジジイ・ 0 でルバーオキシジカーボネート および 1 . 0 重量 % のトリエトキシピニルシランを含ね 4 3 でスアリル型化合物を含有する組成の . 6 7 度 が 2 で m 3 のシリカ (施森工業製クリスタの減分 スター が 3 で 混合した。 この混合物を ガラス 4 0 で で 混合した。 この 混合物を ガラス 4 0 で が スケット からなる 内寸法 3 0 0 × 4 0 で が スケット からなる 内寸法 3 0 0 × 4 0 で が 5 8 0 で まで 8 H r かけて 昇温し、 2 を 5 1 1 0 で 1 時間 加 然 し 血合を 完 7 させた・

ロビルアルコール、アセトン、MEK、酢酸ブチル、ジメチルホルムアミド、ニトロベンゼン、キシレン、シクロヘキサン、又はトリクロルエチレンに 6 0 日間投液したが、いずれも異常はみられなかった、

また、火のついたタバコを実施例 2 ~ 6 で得られた成形品上に放置したがいずれの成形品も ・凹み、変形はなかった。

(比較例1)

比較として、樹脂分に、ジイソプロピルバーオキシジカーボネート 5 重量%含むジエチレングリコールジアリルカーボネートモノマーを用いた以外は実施例 1 と同様にして成形品を製造し、同様の試験を行い結果を表 1 に示した。

表 1

•	突施例1 樹 脂 組成物 △		実施例2	実施例3	实施例 4	実施例 5 組成物 A	実施例 6 組成物 A	比較例 1 ジエチレングリコール ジアリルカーボネートモノマー	
			組成物∧	組成物A	組成物B				
	充 塌 材 (型比) (wt%)	SiO. A-A (57)	ガラスフレーク GB731-M (63)	A 4 (OH), H-32 (57)	ガラスフレーク GB-AH (68)	CaCO ₃ # 2 0 0 (5 0)	マイカ #100 (25)	SiO, A-A (57)	
1)密度	g/cm	1.81	1.91	1.78	1.99		1.84	1.82	
2) 曲げ弾性率	kg/ng²	253	195	252	174	115	173	2 6 5	
3) 曲げ強度	kg/mm²	3.03	1.87	2.16	1.11	1.30	1.73	2. 2	
4) 压缩强度	kg/mm²	588	2 8 2	661	2 2 1	468	348	490	
5) 1200街撃強度 ノッチ付	kgcm/cm	1.7	1.68	1.6	1.74	1.7	2.0	1. 2	
8) ロックウェル硬度	N-スケール	90	8 2	8 9	8 1	81	-	8 0	
7) ショアー硬度 (3 m m T)	0-スケール	85	7 7	8 4	7 4	74	80	8 1	
6) 鉛筆硬度		5 H	4 H	4 H	5 H	3 H	3 H	· 4 H	
9) 然伝導率	W/(m·k)	0.9809	0.4784	0.9988	0.4562	0.4728	8.4040	0.9820	

表

	# 5	スフレー	1.	A 4 , 0 ,	SiO2	Caco,	マイカ
	トーシバ GB731-M	トーシバ G8301-S	トーシバ GB-AH	ハイジライト H — 3 2	クリスタライト A-A	エスカロン #2000	インディアンマイカ #100
製造	東	芝ガラ	2	昭和軽金属	危森工業	三共製粉	山田工業所
化学組成	SiO ₂ /Na ₂ O/K ₂	0/CaO/A & 203	ソーダガラス	A & (OH) 3	SiO,	Caco,	SiO2/A & 2O2/K2O
密度 g/cc		2. 5			2. 6	2. 6	2.85
tt# NJ/kg * K		0. 2B					
比表面積 =2/8				2. 0	1.8	2. 1	•
見掛け密度 g/cc				0.7	0.67		0.017
平均粒径 μm	1	8		3.5		0.40	
粒径分布	$\leq 65 \mu$, 100% $\leq 33 \mu$. 8% $\leq 19 \mu$. 5% $\leq 13 \mu$. 2% $\leq 8 \mu$. 1%	180~75 µ ≥80%	90~45 µ ≥50%	≥40 µ .0.05%	≤30 µ ,100% ≤20 µ , 97% ≤15 µ , 85% ≤10 µ , 69% ≤ 5 µ , 10%		44 ~ 74 μ.31.5% 74 ~149 μ.45.5% 149 ~297 μ.20.5% 297 ~710 μ. 2.5%

く発明の効果>

本発明の人造石用組成物は、2価ないし3価のアルコールのカーボネートのオリゴマーを繰返し単位として含むビスアリル型化合物を樹脂成分とするので、これを重合して得られる人造石成型品は、耐薬品性、耐熱性が良く重合収縮が小さく、衝撃強度が強い。

特許出頭人 三井石池化学工業株式会社 代理人 弁理士 渡 辺 望 稔(同 弁理士 三 和 晴 子

(1) 明和書の第22頁10~13行の「樹脂 分に、ジイソプロビルバーオキシジカーボネー

ト 5 重量%含むジエチレングリコールジアリル

カーポネートモノマーを用いた以外は」を下記

「樹脂形成成分として、ジェチレングリコー

ルジアリルカーポネートモノマーを用い、これ

にジィソプロピルバーオキシジカーポネートを

ジェチレングリコールに対し5 重量%加えた組

成物を使用し、かつ充塡材の種類をかえた以外

6. 補正の内容

仕」

の文章に補正する。

手統補正書(註至)

昭和63年10月20日

特許庁長官 吉田文毅殿

- 事件の表示
 昭和63年特許願第237989号
- 発明の名称
 人造石用組成物および人造石成形品
- 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (558)三井石油化学工業株式会社

4.代理人 〒101 電話864-4498 住所 東京都千代田区岩本町3丁目2番2号 千代田岩本ビル 4階

氏名 (8015)弁理士 渡辺望稔

住 所 同 所

氏名 (9021)弁理士 三和晴 子



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄





手統補正當(自発)

平成01年10月04日

特許庁長官 吉田文 穀 殺

1. 事件の表示 昭和63年特許顕第237989号

 発明の名称 人造石用組成物および人造石成型品

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (588)三井石油化学工業株式会社

4. 代理人 〒101 電話864-4498

住 所 東京都千代田区岩本町3丁目2番2号 千代田岩本ビル 4階

氏名 (8015) 弁理士 渡 辺 望 稔

住 所 同 所

氏名 (9021) 弁理士 三和晴子

5. 補正の対象 明細音の「発明の詳細な説明」の欄

方式 (2)



審连し

b. 補正の内容

(1)明細音第8頁下から4行の

に補正する。